

004364887 WPI Acc No: 85-191765/32  
XRAM Acc No: C88-032038

New epoxy! resins and compsns. prep'd. from new polyether cpds. having excellent heat and water resistance and weatherability

Patent Assignee: (DAIL ) DAICEL CHEM IND KK; (DAIL ) DAICEL CHEM IND LTD

Author (Inventor): MURAI T; WATANABE S; INOUE K; YAGII T

Number of Patents: 013

Number of Countries: 010

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
EP 150850	A	850807	8532	(Basic)
JP 60161973	A	850823	8540	
JP 60166675	A	850829	8541	
JP 60170620	A	850904	8542	
US 4565859	A	860121	8606	
JP 63072721	A	880402	8819	
JP 88031493	B	880624	8829	
JP 1152119	A	890614	8930	
JP 92010471	B	920225	9212	
JP 92012889	B	920306	9214	
EP 150850	B1	920909	9237	
DE 3586597	G	921015	9243	
JP 94025194	B2	940406	9417	

Priority Data (CC No Date): JP 8414859 (840130); JP 8414860 (840130); JP 8427693 (840216); JP 87189702 (840202); JP 87224721 (840202)

Applications (CC, No, Date): EP 85100950 (850130); JP 8414860 (840130); US 696239 (850129); JP 8427695 (840216); JP 8414859 (840130); JP 87189702 ( ); EP 85100950 (850130); DE 3586597 (850130); EP 85100950 (850130)

Language: English

EP and/or WO Cited Patents: A3...8703; FR 2112217; GB 904549; No-SR.Pub; US 2765296; 1.Jnl.Ref

Designated States

(Regional): CH; DE; FR; GB; IT; LI

Filing Details: JP94025194 Based on JP60161973; DE3586597 Based on EP 150850

Abstract (Basic): EP 150850

A novel polyether cpd. (I) and a novel epoxy resin (II) are claimed: where R<sub>1</sub> = organic cpd. residue having 1 active H atoms, n, through n<sub>e</sub> = 0 or 1-100, the sum of n, through n<sub>e</sub> = 1-100, e = 1-100, A = gp. (A) and B = an oxycyclohexane unit having a substit. and is represented by (III) where X = gp. IV, -CH=CH<sub>2</sub> or V (R<sub>2</sub> = alkyl, alkylcarbonyl, or arylcarbonyl gp.). An epoxy resin compsn. is formed by mixing (I) with a curing agent.

USE/ADVANTAGE - (i) (I) is useful as a resin with excellent hardness, strength and weatherability. (ii) cured prods. obtd. from (II) may be used as encapsulating agents for semiconductors, insulating varnishes, fibre-reinforced plastics, casting prods. mouldings, etc. (iii) cured prods. obtd. from (II) have excellent mechanical properties (e.g. tensile strength, hardness), electrical properties (e.g. anti-tracking property, anti-arc property) and heat distortion temp., and show low corrosion. (Additionally classified in section E). @51pp Dwg.No.0/0@

Abstract (US): 8606 US 4565859

Prod'n. of an epoxy resin of formula (I) by reacting a cpd. of formula (II) with an epoxidating agent, e.g. peroxide or a peracid. Wherein R' is a residue of a phenol, a carboxylic acid, an amine, a thiol, or pref. an alcohol, having 1 active H-atoms, n'-n<sub>l</sub> are 1-100, l is 1-100, and (B), X is (X), (Y) or (Z), R<sub>2</sub> is alkyl(carbonyl) or arylcarbonyl and (A).

USE/ADVANTAGE - Novel epoxy resins having excellent heat and water resistance and weatherability. @13pp@

**Abstract (EP): 9237 EP 150850 B**

A process for producing a polyether compound having ether groups and vinyl double bonds represented by formula (I) wherein R1 represents a residue of an organic compound having 1 active hydrogen atoms, n1 through n2 each represents 0 or an integer of from 1 to 100, the sum of the integers represented by n1 through n2 is from 1 to 100, and 1 represents an integer of from 1 to 100, and A represents (II), in which the organic compound having active hydrogen atoms is reacted with 4-vinylcyclohexene-1-oxide in the presence of a catalyst, characterised in that the catalyst is selected from tetramethyl ammonium chloride, triphenyl phosphine,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  and aluminum chloride.

Dwg.0/0

**Abstract (DE): 9243 DE 3586597 G**

A novel polyether cpd. (I) and a novel epoxy resin (II) are claimed: where R1 = organic cpd. residue having 1 active H atoms, n, through ne = 0 or 1-100, the sum of n, through ne = 1-100, e = 1-100, A = gp. (A) and B = an oxycyclohexane unit having a substit. and is represented by (III) where X = gp. IV, - $\text{CH}=\text{CH}_2$  or V (R2 = alkyl, alkylcarbonyl, or arylcarbonyl gp.). An epoxy resin compsn. is formed by mixing (I) with a curing agent.

**USE/ADVANTAGE -** (i) (I) is useful as a resin with excellent hardness, strength and weatherability. (ii) cured prods. obtd. from (II) may be used as encapsulating agents for semiconductors, insulating varnishes, fibre-reinforced plastics, casting prods. mouldings, etc. (iii) cured prods. obtd. from (II) have excellent mechanical properties (e.g. tensile strength, hardness), electrical properties (e.g. anti-tracking property, anti-arc property) and heat distortion temp., and show low corrosion. (Additionally classified in section E).

①日本国特許庁(JP)

②特許出願公開

③公開特許公報(A)

昭60-161973

④Int.Cl.

C 07 D 303/14  
C 08 G 59/20  
65/32  
// C 08 G 65/14

識別記号

厅内登録番号

6640-4C  
6958-4J  
8319-4J  
8318-4J

⑤公開 昭和60年(1985)8月23日

⑥検査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑦発明の名称 新規なエポキシ樹脂の製造方法

⑧特 願 昭69-14360

⑨出 願 昭59(1984)1月30日

⑩発明者 榊井 豊和 大竹市亥波6-8-5

⑪発明者 渡辺 正治 大竹市亥波6-8-3

⑫発明者 井上 公夫 大竹市亥波4-11-7

⑬発明者 村井 孝明 大竹市亥波4-11-7

⑭出願人 ダイセル化学工業株式会社 捷市鉄砲町1番地

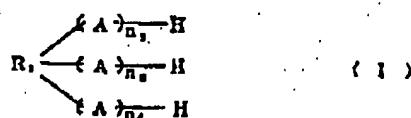
明細書

1. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる不飽和化合物を、エポキシ化剤と反応させるととを特徴とする一般式(II)で表わされる新規なエポキシ樹脂の製造方法

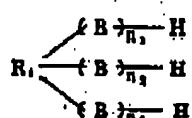
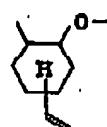


ただし  $R_1$  は 3 個の活性水素を有する有機化合物を表す。

$n_1, n_2, \dots, n_3$  は 0 又は 1 ~ 100 の整数でその和が 1 ~ 100 である。

$\delta$  は 1 ~ 100 の整数をあらわす。

X は ピラーブ基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。

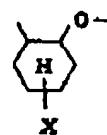


ただし  $R_1$  は 3 個の活性水素を有する有機化合物を表す。

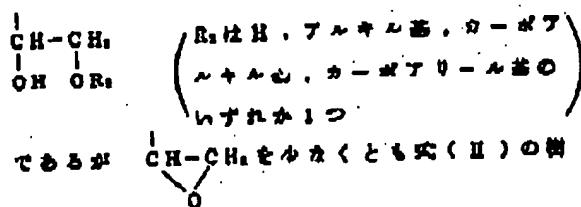
$n_1, n_2, \dots, n_3$  は 0 又は 1 ~ 100 の整数でその和が 1 ~ 100 である。

$\delta$  は 1 ~ 100 の整数をあらわす。

X は 備考基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



X は  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,



### 3. 発明の詳細な説明

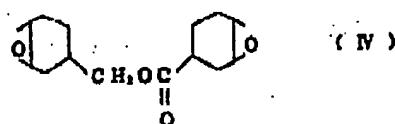
本発明は、耐熱性、耐水性、耐候性にすぐれた新規な脂環式エポキシ樹脂の製造方法に関する。

産業界において、現在最も広く使用されているエポキシ樹脂は、ビスフェノール A とエピクロロヒドリンとの反応によって製造されるところのエピビスフェノールエポキシ樹脂である。この樹脂は液状から固体までの幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、常温でポリアミンによつて硬化できるという利点をもつている。しかしながらその硬化物は耐水性にすぐれ強じんであるといふ特徴にもかかわらず、耐候性が悪いこと、耐トラッキング性等の電気的性質が悪いこと、熱定

温度が低いという欠点がある。特に最近超 LSI 等の封止用樹脂に、フェノールモノボラック樹脂とエピクロロヒドリンと反応させたエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数 100 ppm 含まれそれが電子部品の電気特性を悪くする等の問題が起っている。

塩素を含まず、電気特性、耐熱性にすぐれたエポキシ樹脂としては、脂環式エポキシ樹脂がある。これらは 5員環、6員環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。これらの樹脂のエポキシ基は所謂、内部エポキシ基であり、通常酸無水物による加熱硬化が行なわれるが、反応性が低いため、ポリアミンによる常温硬化はできない。そのため、脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を狭く狭いものにしている。

脂環式エポキシ樹脂としては (III)、(IV) の構造を有するものが工業的に製造され、使用されている。



(III) はその粘度が非常に低いこと故に耐熱性エポキシ樹脂樹脂に使用されているが毒性和強く、作業者の皮膚が著しくかぶれる等の問題がある。

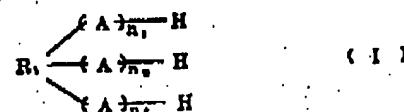
(IV) は不純物が少なくて色相が低く、その硬化物の熱安定温度は高いがエヌカル結合に基づく耐水性の悪さが問題となっている。

さらに (III)、(IV) いずれも低粘度の液状エポキシ樹脂であるため、トランスマスター成形等の固型エポキシ樹脂の成形システムを適用することができない。

本発明者はこの点に鑑み検討研究を重ねた結果、ビニルシクロヘキサン骨格を有するポリエーテル化合物をエポキシ化剤と反応させることによって脂環骨格を有しながらも速硬化の実現エポキ

シ基をもち、塩素を含まず、耐熱性、電気特性にすぐれたエポキシ樹脂を製造し得ることを見い出した本発明に至った。

即ち、本発明は一般式 (I) で表わされる不飽和化合物を、エポキシ化剤と反応させることを特徴とする一般式 (II) で表わされるエポキシ樹脂の製造方法に関する。

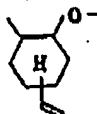


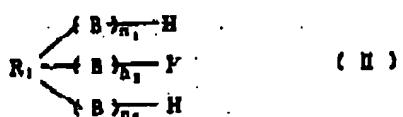
ただし  $\text{R}_1$  は 3 個の活性水素を有する有機化合物残基。

$n_1, n_2, \dots, n_k$  は 0 又は 1 ~ 100 の整数でその和が 1 ~ 100 である。

$k$  は 1 ~ 100 の整数をもつ。

$\text{A}$  はビニル基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



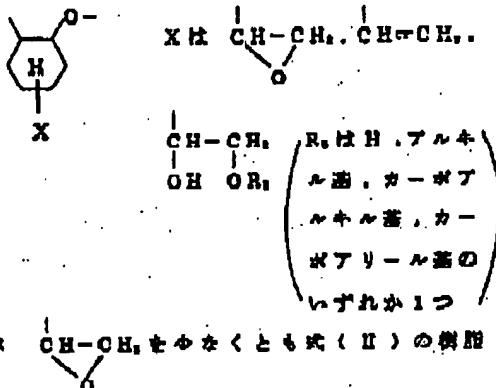


ただし  $\text{R}_1$  は 1 個の活性水素を有する有機化合物類。

$n_1, n_2, \dots, n_k$  は 0 又は 1 ～ 100 の整数でその和が 1 ～ 100 である。

$\beta$  は 1 ～ 100 の整数をあらわす。

B は置換基を有するシクロヘキサン骨格であり、次式で表わされる。



であるが  $\text{CH}-\text{CH}_2$  を少なくとも式 (II) の樹脂

中に 1 個以上 有する。

本発明の (II) 式であらわされる新規エポキシ樹脂の製造において (II) 式の  $\text{R}_1$  は活性水素を有する有機酸類であるが、その前駆体である活性水素を有する有機物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、ナオル類等があげられる。

アルコール類としては、1 個のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコール、のよりな芳香族アルコール、エチレントリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブロモエチレントリコール、ジブロミレントリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビペルビン酸のオベンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグ

リセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ビロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノール A、ビスフェノール F、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノール S、フェノール樹脂、クレゾールノイドラック樹脂等がある。

カルボン酸類としては甘酸、酢酸、プロピオノ酸、乳酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイシ酸、アシビン酸、ドクカン酸、トリメリット酸、ビロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。また乳酸、タエン酸、オキシカブロン酸、等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはメチルアミン、エカルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンツルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクタカルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジイミノジ

エニルメタン、イソホロジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キスレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

オール類としては、メチルアルカブタン、エチルメルカブタン、プロピルメルカブタン、フェニルメルカブタン等のメルカブト類、メルカブトブロビオノ酸あるいはメルカブトブロビオノ酸の多価アルゴームエスチルエチレントリコールジメルカブトブロビオノ酸エステル、トリメチロールブロバントリメルカブトブロビオノ酸エステル、ベンタエリスリトールベンチメルカブトブロビオノ酸エステル等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエナルセルロース、アクリルポリオール樹脂、ステレンアリルアルコール共重合樹脂、ステレン・アレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、

ポリエスチルポリオール樹脂、ポリエスチルカルボン酸樹脂、ポリカブロウクトンポリオール樹脂、ポリブロビレンポリオール、ポリエトキメチレンジリコール、等がある。

また活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

この場合、エポキシ樹脂の一般式(Ⅱ)に於て、不飽和2重結合は全部または一部エポキシ化されたものとなる。

一般式(Ⅱ)における $n_1, n_2, \dots, n_k$ は0又は1～100の整数であり、その和が1～100でもちがい100以上では融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

$k$ は1～100までの整数である。

式(Ⅱ)における $\eta$ の置換基Xのうち

$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$  が多ければ多い程好ましい。た

$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{CH}-\text{CH} \\ | \\ \text{OH} \quad \text{OR} \end{array}$  は少なければ少ない程好ましい。

すなわち、本発明においては、置換基Xは、

$\begin{array}{c} \backslash \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$  が主なものである。

本発明の(Ⅱ)式で表わされる新規エポキシ樹脂の製造は活性水素を有する有機化合物を開始剤にし4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを陽極還元させることによって得られるポリエーネル樹脂、すなわち、ビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド重合体を過酸化物触媒でエポキシ化剤でエポキシ化することによって行なうことができる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドは、ブタジエンの2量化反応によって得られるビニルシクロヘキセンを過酸化物によって部分エポキシ化

することによつて得られる。

4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドを活性水素存在下に重合させると時に性触媒を使用することが好ましい。

触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ビペラジン等のアミン類、ビリジン類、イミダゾール類、等の有機塩基類、ゼン、酢酸、ブロビオニ酸等の有機酸類、硫酸、磷酸等の無機酸、ナトリウムノナラート等のアルカリ金属類のアルコオート類、KOH、NaOH等のアルカリ類、BF<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、SnCl<sub>4</sub>等のルイス酸又はそのコンプレックス類；トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

これらの触媒は反応物に対して0.01～10%好ましくは0.1～5%の範囲で使用するとことが出来る。反応温度は-70～200℃好ましくは-30℃～100℃である。

反応は前報を用いて行なうこともできる。触媒としては活性水素を有しているものは使用するこ

とができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他のエーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

さて、本発明においてはこのようにして合成したビニル基側鎖を有するポリシクロヘキセンオキサイド重合体をエポキシ化剤によってエポキシ化するととによって式(Ⅱ)の新規エポキシ樹脂を製造することを特徴とする。

エポキシ化剤としては過酸化物、ハイドロパーーオキシド類のどちらかを用いることができる。

過酸化物としては、過オキソ、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酸等を用いることができる。

このうち特に過酸化物は工業的に安価に入手可能でかつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーーオキサイド類としては過酸化水素、メチルシリカブチルハイドロパーーオキサイド、ク

モノマー-オキサイド等を用いることができる。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。例えば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。またハイドロバーオキサイドの場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を過酸化水素と、もしくはセリウムヘキサカルボニルをターシャリップチルハイドロバーオキサイドと使用して触媒効果を得ることができます。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて触媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって、使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば、0～70℃が好ましい。70℃以下では反応が遅く、70℃以上では過酢酸の分解を起する。

また、ハイドロバーオキサイドの一例であるターシャリップチルハイドロバーオキサイド/セリウム二酸化物ジアセチルアセトナート系では、同

じ理由で30～150℃が好ましい。

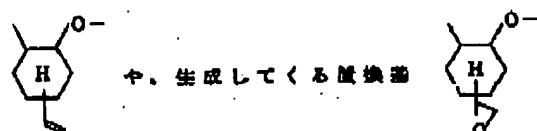
触媒は、原料粘度の低下、エポキシ化剤の揮発による安定化等の目的で使用することができる。

過酢酸の場合であれば、芳香族化合物、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物等を触媒として用いることができる。

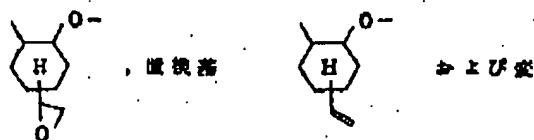
不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は、不飽和結合をどれ位残存させたいか等の目的に応じて変化させることが出来る。エポキシ基が多い化合物が目的の場合は、エポキシ化剤は不飽和結合に対し等モルかそれ以上加えるのが好ましい。

但し、経済性および次に述べる開反応の問題から2倍セ～を越えることは通常不利であり、過酢酸の場合、1～1.5倍モルが好ましい。

エポキシ化反応の条件によって、オレフィン結合のエポキシ化と同時に原料中の置換基

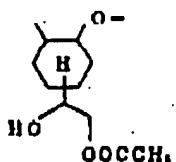


がエポキシ化剤等と副反応を起こした結果、変性された置換基が生じ、目的化合物中に含まれてくる。目的化合物中の置換基



成された置換基の3者の比はエポキシ化剤の種類、エポキシ化剤とオレフィン結合のモル比、反応条件によって定まる。

変成された置換基は、例えば、エポキシ化剤が過酢酸の場合、下の様な構造のものが生ずる。生成したエポキシ基と、助成した置換基から生じる。



置換基の通常の化学工学的手段によって、目的化合物を反応粗品から取り出すことができる。

本発明によって得られる新規なエポキシ樹脂は一般に混合物として得られる場合が多い。

このようにして得られた新規なエポキシ化合物は、フェノールノボラック樹脂やその他の硬化剤によって架橋させることによって、その当量不飽和物の低さから硬れたし封止材料として用いることができる。

またコイルの含浸等のエポキシドの従来の用途の代替としても重合度等を自由に調整することにより、性能を調合させることができると所を有している。さらにLEDや半導体の封止剤、塗料等、幅広い用途に適用できる。

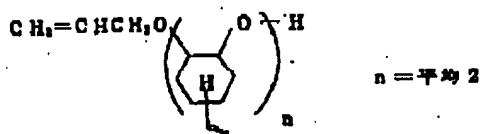
以下に実施例をあげて、さらに本発明を詳しく説明する。

#### 実施例-1

アリルアルコール 116g(2モル)、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイド 496g(4モル)およびBF<sub>3</sub>・エーテラート 3.1gを60℃で混合し、ガスクロマトグラフィー分析で4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの転

化度が 0.1 以上になるまで反応させた。得られた反応粗液に酢酸エチルを加えて水洗し、次に酢酸エチル層を濃縮して粘稠液体を得た。

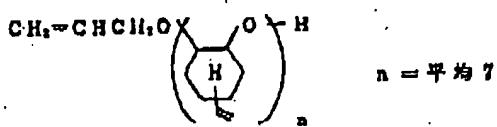
生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた 810, 850 cm<sup>-1</sup> のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150 cm<sup>-1</sup> ヒューネル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはほとんどであるが赤外線吸収スペクトルで 3450 cm<sup>-1</sup> に OH 基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。



この化合物 434 g を酢酸エチルに溶解して反応器に仕込み、これに過酢酸 388 g を酢酸エチル溶液として 2 時間にわたって滴下した。この反

応させ、粘稠な液状の生成物を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた 810, 850 cm<sup>-1</sup> のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150 cm<sup>-1</sup> ヒューネル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはほとんどであるが赤外線吸収スペクトルで 3450 cm<sup>-1</sup> に OH 基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。



さらに実施例-1 と同様にこの化合物 40.2 g と過酢酸 305 g の反応を行ない、粘稠な透明液体を得た。

この化合物はメタシラン酸素 有率が 0.27 % で、赤外線吸収スペクトルで 1380 cm<sup>-1</sup> にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、

反応温度は 40 ℃ で保つた。過酢酸の仕込み終了後、40 ℃ でさらに 6 時間熟成した。

反応粗液に酢酸エチルを追加し、反応ソーダ 416 g を含むアルカリ水で洗い、次いで蒸留水でよく洗浄した。

酢酸エチル層を濃縮し、粘稠な透明液体を得た。この化合物はオキシラン酸素含有率が 9.97 % で、赤外線吸収スペクトルで 1260 cm<sup>-1</sup> にエポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、1840 cm<sup>-1</sup> に既存ビニル基による吸収が見られること、3450 cm<sup>-1</sup> に OH 基、1730 cm<sup>-1</sup> に

$\text{C=O}$  基による吸収が見られることから本化合物は一般式 (I) の構造 ( $R_1$ : グリシジル基またはアリル基,  $n$ : 平均 2, エポキシ基に酢酸が付加した基を一部含む) であることを確認した。

#### 実施例-2

実施例-1 と同様の操作で、アリルアルコール 58 g, 4-ビニルシクロヘキセノ-1-オキサイド 868 g,  $\text{BF}_3\text{-エーテラート}$  4.7 g を反

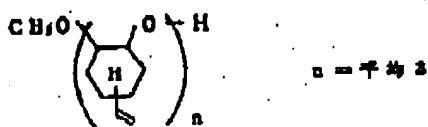
応させ、粘稠な液状の生成物を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた 810, 850 cm<sup>-1</sup> のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150 cm<sup>-1</sup> ヒューネル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはほとんどであるが赤外線吸収スペクトルで 3450 cm<sup>-1</sup> に OH 基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが確認された。

実施例-1 と同様な操作で、メタノール 64 g, 4-ビニルシクロヘキセノ-1-オキサイド 744 g,  $\text{BF}_3\text{-エーテラート}$  4.1 g を反応させ、粘稠な液状の生成物を得た。

生成物の赤外線吸収スペクトルにおいて、原料に見られた 810, 850 cm<sup>-1</sup> のエポキシ基による吸収が無くなっていること、1080, 1150 cm<sup>-1</sup> ヒューネル結合による吸収が存在すること、ガスクロマトグラフィー分析で、生成物中のアリルアルコールはほとんどであるが赤外線吸収スペクトルで 3450 cm<sup>-1</sup> に OH 基の吸収があることから本化合物は下式で示される構造であることが

確認された。



さらに実施例-1と同様にこの化合物 573g と過酢酸 887g の反応を行ない、粘稠な透明液を得た。

この化合物はオキシラン構成含有率が 9.03% で、赤外線吸収スペクトルで  $1260\text{ cm}^{-1}$  K エポキシ基による特性吸収が見られた。さらに、

$1640\text{ cm}^{-1}$  K 残存ビニル基による吸収が見られること、 $8450\text{ cm}^{-1}$  K OH 基、 $1730\text{ cm}^{-1}$  K

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CO}- \end{array}$  基による吸収が見られることから本化合物は一般式 (1) の構造 (R<sub>1</sub>: メチル基, n = 平均 3, エポキシ基に酢酸が付加した基を 1 部含む) であることを確認した。

#### 参考例

実施例 1, 2, 3 で合成したエポキシ樹脂中の

金属性量の測定を行った。

測定は試料約 2g を秤量し、酸素ポンベで分解・結晶して測定し、表 1 の結果を得た。エピクロルヒドリンを出発原料とした、通常のエポキシ樹脂においては金属性は通常数百 ppm 程度含まれている事を考えれば、本発明の樹脂の金属性は非常に少ない事がわかる。

表 1 エポキシ樹脂中の金属性量

エポキシ樹脂	実施例 1 の生成物	実施例 2 の生成物	実施例 3 の生成物
金属性量 (ppm)	1.0	1.6	1.3

#### 応用例 1

実施例 1, 2, 3 の生成物に硬化剤を配合してゲルタイムを測定し、エポキシ樹脂の硬化性の検討を行った。硬化剤としてノガラック樹脂フェノール樹脂 (PBF-4300 舞鶴化学工業(株)) を用い、硬化触媒としてエーケンデシルイミダゾール

#### 表 2 配合物のゲルタイム

エポキシ 樹脂	実施例 1 の生成物	実施例 2 の生成物	実施例 3 の生成物	セロキサイド 2021
ゲルタイム	12分40秒	9分50秒	20分20秒	23分10秒

#### 応用例 2

実施例 1, 2, 3 の化合物を用いて硬化物の物性測定を行った。

硬化剤及び硬化触媒は応用例 1 と同じものを用い、下記の配合処方を応用例 1 と同様な方法で混合を行い、配合物を得た。得られた配合物を秤量し、プレス成型によって試験片を得た。並圧は 90 ~ 100 kgf/cm<sup>2</sup> の加圧下で、60℃ 上り 170℃ まで約 3.0 分で昇温し、更に加压下 170℃ で 1.0 分放壓後、180℃ に設定したオーブン中で 2 時間後硬化を行った。得られた硬化物を切削加工によって試験片とし、JIS - K-6913 によって物性の測定を行い、表 3 の結果を得た。

(キュアゾール C<sub>12</sub>Z, 四国化成工業(株)) を用いた。又、比較用樹脂として、代表的な脂環式エポキシ樹脂である 3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシラート (セロキサイド 2021, ダイセル化学工業(株)) を用い、下記の配合処方で配合を行い、120℃ で約 1 分間溶解混和した後冷却して配合物を得た。得られた配合物を JIS-C 2104-7 (熱板法) によって 120℃ K におけるゲルタイムを測定し、表 2 の結果を得た。本発明の樹脂は従来の脂環式エポキシ樹脂よりも硬化性が高い事がわかる。

配合処方 エポキシ樹脂 1.0 当量  
PBF-4300 1.0 当量  
キュアゾール C<sub>12</sub>Z (配合物に対して)  
0.7 重量分

手 機 拡 正 用 (自始)

昭和60年3月15日

配合割合 エポキシ樹脂	1.0 当量
PBP-6300	0.5 当量
カーティ-AGHZ (配合物に対して)	
	0.7 当量

表3 複化物の物性

性状	エポキシ樹脂 実施例1 の生成物	実施例2 の生成物	実施例3 の生成物
吸水率(%)	0.22	0.26	0.21
熱変形温度(℃)	131	192	234
体積固有抵抗(MΩ·cm)	9.0×10 <sup>9</sup>	1.2×10 <sup>10</sup>	1.8×10 <sup>10</sup>

特許庁典賞 志賀 学 関

## 1. 事件の表示

昭和59年特許第14860号

## 2. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂の製造方法

## 3. 拡正をする者

事件との関係 特許出願人

出願番号 590

住所 大阪府堺市鶴橋町1番地

名 呼 (290) メイセル化学工業株式会社

代表者氏名 久保田 天文



## 4. 拡正の対象

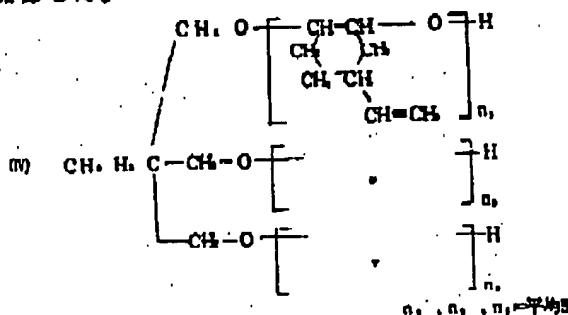
明細書の「発明の詳細な説明」の項。

## 5. 拡正の内容

明細書の第37頁段落3の後に以下の「実施例-4」を追加する。  

## 実施例-4

トリメチロールプロパン13.4g(1モル)、ビニルジメチルヘキサセクタノンエポキシド1.8-6.3g(0.15モル)を実施例1と同様の方法にて反応させ生成物を得た。得られた生成物を元素分析、IR、NMRにより分析したところ式図で示される構造であることを確認した。



IR分析では実施例-1と同様810, 850および1850 $\text{cm}^{-1}$ のエポキシ基の吸収は消失し、1080 $\text{cm}^{-1}$ のエーテル結合の吸収が断続的に生成した。さらには、910 $\text{cm}^{-1}$ , 1640 $\text{cm}^{-1}$ のビニル基の吸収が残存している。

NMRでは、実施例1と同様のピークが確認された。元素分析値を次に示す。

分析値	7.6.0.5	9.6.5
理論値	7.5.8.2	9.7.3

以上の結果より固式の構造を確認した。

さらに実施例-1と同様にとの化合物573gと過酢酸367gの反応を行ない、粘稠な透明液体を得た。

この化合物はオキシタン酸癸基有率が8.03%で、赤外線吸収スペクトルで1260 $\text{cm}^{-1}$ にエポキシ基による特徴吸収が見られた。さらに、1640 $\text{cm}^{-1}$ に強度ピーカル基による吸収が見られると共に、3450 $\text{cm}^{-1}$  K-O-H基、1730 $\text{cm}^{-1}$ に

$\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基による吸収が見られることから本化合物は一般式(I)の構造(即ちトリメチロールプロパン残基 $=3$ 、 $n_1, n_2, n_3=\text{平均}5$ 、エポキシ基に酢酸が付加した基を1個含む)であることを確認した。

## 中 横 棚 正 善 (自記)

昭和60年3月14日

許行長官 志 貞 宇 領

## 1. 事件の表示

昭和59年特許第14860号

## 2. 発明の名称

新規なエポキシ樹脂の製造方法

## 3. 索引をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者氏名 久保田英文

## 4. 索引の対象

1) 明細書の「特許請求の範囲」の項。

2) 明細書の「発明の詳細な説明」の項。

## 5. 索引の内容

1) 初紙の通り。

2) 明細書の「発明の詳細な説明」の項を以下の通り補正する。

80.3.15  
審査課

「メルカプタン類」と訂正する。

(1) 同第10頁9~10行目の「エチレンアリロールジメルカブトプロピオニ酸エステル」を「エチレンアリロールビスマルカブトプロピオニ酸エステル」と訂正する。

(2) 同第10頁10~12行目の「トリメチロールプロパントリメルカブトゾロビオニ酸エステル」を「トリメチロールプロパントリメルカブトゾロビオニ酸エスナル」と訂正する。

(3) 同第10頁下から4~8行目の「ベンタエリスリトリールベンタメルカブトプロピオニ酸エステル」を「ベンタエリスリトリールテトラメルカブトプロピオニ酸エスナル」と訂正する。

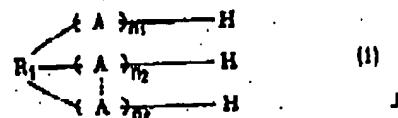
(4) 同第10頁下から1行目の「アレイン酸」を「マレイン酸」と訂正する。

(5) 同第12頁1行目の「好みしい。特に」を「好みしく、逆に」と訂正する。

(6) 同第12頁下から9行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

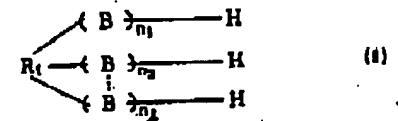
(7) 同第12頁下から8行目の「オキサイド」

## (1) 明細 第6頁の一式式(I)を



と訂正する。

## (2) 同第7頁の一式式(II)を



と訂正する。

(3) 同第7頁下から5~6行目の「カーボアルキル基、カーボアリール基」を「アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基」と訂正する。

(4) 同第8頁下から2行目の「オキシヒバリン酸」の後の「」を削除する。

(5) 同第9頁8~9行目の「フェノールペジ酸」を「フェノールノボラックペジ酸」と訂正する。

(6) 同第9頁下から8行目の「フタール酸」を「フタル酸」と訂正する。

(7) 同第10頁7行目の「メルカブト酸」を

「オキシド」と訂正する。

(8) 同第11頁2行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

(9) 同第11頁下から10行目の「BP<sub>65</sub>」の後の「」を削除し、同下から10行目の「AIC<sub>65</sub>」を「AIC<sub>66</sub>」と訂正する。

(10) 同第14頁下から9~10行目の「ハイドロパーオキシド酸」を「ハイドロパーオキサイド酸」と訂正する。

(11) 同第15頁下から4行目の「分解を起す。」を「分解が起きる。」と訂正する。

(12) 同第15頁下から4行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

(13) 同第16頁下から1行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

(14) 同第20頁下から7行目の「一式式(I)」を「一式式(II)」と訂正する。

(15) 同第20頁下から7行目の「ダリシジル基」を「ダリシジルエーテル基」と訂正する。

(16) 同第20頁下から6行目の「アリル基」を

「アリロキシ基」と訂正する。

4 同第20頁下から2~1行目の「オキサイド」「オキシド」と訂正する。

5 同第22頁4行目の「一般式(I)」を「一般式(II)」と訂正する。

6 同第22頁4行目の「ダリジウム基」を「ダリシジルエーテル基」と訂正する。

7 同第22頁5行目の「アリル基」を「アリロキシ基」と訂正する。

8 同第22頁9行目の「オキサイド」を「オキシド」と訂正する。

9 同第22頁下から4~8行目の「アリルアルゴール」を「メタノール」と訂正する。

10 同第23頁下から5行目の「一般式(I)」を「一般式(II)」と、同下から5行目の「メチル基」を「メトキシ基」とそれぞれ訂正する。

11 同第24頁1行目の「行つた。」を「行なつた。」と訂正する。

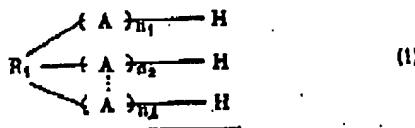
12 同第24頁7行目の「少い事」を「少ない事」と訂正する。

4 同第26頁下から4行目の「行つた。」を「行なつた。」と訂正する。

5 同第27頁3行目の「キュアゾールG<sub>11</sub>Z」を「キュアゾールC<sub>11</sub>Z」と訂正する。

## 特許請求の範囲

一般式(I)で表わされる不飽和化合物を、エポキシ化剤と反応させることを特徴とする一般式(II)で表わされる新規なエポキシン樹脂の製造方法



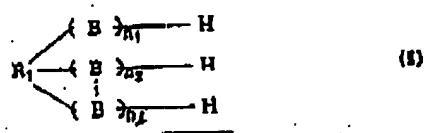
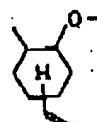
ただしR<sub>1</sub>は6個の活性水素を有する有機化合物である。

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, ..., n<sub>3</sub>は0又は1~100の整数でその和が1~100である。

$\delta$ は1~100の整数をあらわす。

Aはビニル基を有するシクロヘキサン骨格であ

り、次式で表わされる。



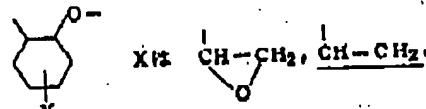
ただしR<sub>1</sub>は6個の活性水素を有する有機化合物である。

n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, ..., n<sub>3</sub>は0又は1~100の整数でその和が1~100である。

$\delta$ は1~100の整数をあらわす。

Bは置換基を有するシクロヘキサン骨格であり、

次式で表わされる。



$\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $\text{OH}, \text{OR}_2$  (R<sub>2</sub>はH, アルキル基, アルキルカルボニル基, アルキルカルボニルカルボニル基のいずれか一つ)

であるが  $\text{CH}-\text{CH}_2$  を少なくとも式(II)の樹脂中に

1個以上含む。